



TITLE:

NMRを用いた軌道秩序と電荷秩序
の観測: RTiO₃とAV₆₀<15>の
NMR(<特集>低次元量子スピン系(無
機系・実験)の最近の展開1)

AUTHOR(S):

伊藤, 正行

CITATION:

伊藤, 正行. NMRを用いた軌道秩序と電荷秩序の観測: RTiO₃とAV₆₀<15>のNMR(<特集>低次元量子スピン系(無機系・実験)の最近の展開1). 物性研究 2000, 74(4): 407-416

ISSUE DATE:

2000-07-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/96835>

RIGHT:

NMR を用いた軌道秩序と電荷秩序の観測

— RTiO_3 と AV_6O_{15} の NMR —

千葉大学 理学部 伊藤正行¹

軌道秩序と電荷秩序が核磁気共鳴（NMR）法を用いてどのように観測されるのであろうか。この観点から最近我々が行ったチタン酸化物とバナジウム・ブロンズにおける NMR の研究結果を紹介する。

1 はじめに

強相関電子系の分野では、スピン、電荷、軌道の自由度が絡み合った複合物性が、現在興味を持たれている。特に、これまでの研究の主眼はスピンと電荷の自由度が関係する物性が中心であったが、最近では、軌道の自由度の重要性が認識されるようになっている。本稿では、特に、軌道と電荷の自由度の秩序化の側面から NMR を用いて行った最近の我々の研究について紹介する。軌道秩序については、チタン酸化物 RTiO_3 ($\text{R} = \text{Y}, \text{La}$) を、電荷秩序については、バナジウム・ブロンズ AV_6O_{15} ($\text{A} = \text{Na}, \text{Ca}$) を対象にした研究結果の概要を述べる。

2 RTiO_3 における軌道秩序

RTiO_3 (R :希土類) は、 GdFeO_3 型の結晶構造を持つモット絶縁体である。中でも、 YTiO_3 と LaTiO_3 が最もよく研究され、 YTiO_3 は $T_c=30\text{K}$ の強磁性体であり、 LaTiO_3 は $T_N=140\text{K}$ の反強磁性体であることが知られている。前者で強磁性が発生し、後者で反強磁性が起きる起源に特に興味を持たれ、ここ数年間に理論的な研究が行われた。その結果、 YTiO_3 の強磁性の起源は、軌道秩序によると考えられ、Hartree-Fock 計算 [1] および Generalized Gradient 近似 (GGA) や Local Density 近似 (LDA) + U にもとづくバンド計算 [2] から、 YTiO_3 の 4 つの Ti サイトの 3d 軌道の波動関数は、 $\psi_1=c_1d_{yz}+c_2d_{xy}$ 、 $\psi_2=c_1d_{zx}+c_2d_{xy}$ 、 $\psi_3=c_1d_{yz}-c_2d_{xy}$ 、 $\psi_4=c_1d_{zx}-c_2d_{xy}$ ($c_1^2+c_2^2=1$ 、 $c_1=0.8, 1/\sqrt{2}$) で表せ、この軌道が Ti サイトで秩序化した軌道秩序が起きているとするモデルが提唱された。実験の側面からは、偏極中性子散乱および共鳴 X 線散乱の実験から、 YTiO_3 の軌道秩序の研究が進行している。一方、 LaTiO_3 では軌道秩序はないと考えられている。我々は、最近、NMR を用いこれらのチタン酸化物における軌道秩序を観測することを試みた [3,4]。図 1 は、 YTiO_3 と LaTiO_3 の磁気秩序状態での零磁場下 NMR 周波数スペクトルである。磁気秩序状態では、原子核位置に電子の磁気モーメントが作る超微細相互作用 (hyperfine interaction) による内

¹ E-mail: mitoh@science.s.chiba-u.ac.jp

部磁場を受けるため、外部から磁場をかけずに NMR を観測することができる。従って、図 1 の周波数スペクトルは、軌道秩序についての情報を含んでいるはずである。我々は、上記の軌道秩序の波動関数を仮定して、NMR スペクトルを計算し、実験結果との比較検討を行った [4]。

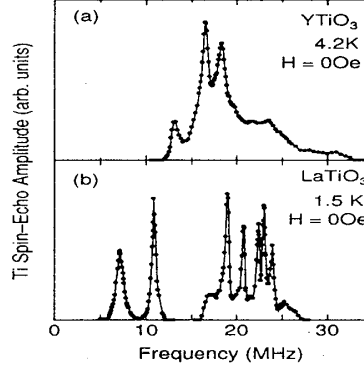


図 1: (a)YTiO₃ と (b)LaTiO₃ の零磁場 NMR スペクトル (文献 [3])。LaTiO₃ のスペクトル中 12MHz 以下のスペクトルは、¹³⁹La 核の NQR スペクトルである。

NMR のスペクトルを計算するためには、超微細相互作用の構造に立ち至らなければならない。超微細相互作用は、原子核と電子の間に働く相互作用で、磁氣的相互作用と電氣的相互作用からなる。一般に、 LS 多重項を持つ $3d$ 遷移金属イオンの磁氣的な超微細相互作用 \mathcal{H}_{mag} は、次式で表せる [5]。

$$\mathcal{H}_{\text{mag}} = 2\mu_B\gamma_n\hbar\langle r^{-3} \rangle_{\text{mag}}[-\kappa\mathbf{S}\cdot\mathbf{I} + \mathbf{L}\cdot\mathbf{I} + \xi\{L(L+1) - \frac{3}{2}(\mathbf{L}\cdot\mathbf{I})(\mathbf{L}\cdot\mathbf{S}) - \frac{3}{2}(\mathbf{L}\cdot\mathbf{S})(\mathbf{L}\cdot\mathbf{I})\}] \quad (1)$$

$$\xi = \frac{2l+1-4S}{S(2l-1)(2l+3)(2L-1)}, \quad (2)$$

式 (1) の中で、第 1 項はコア偏極によるフェルミ接触相互作用 (κ はパラメーター)、第 2 項は軌道相互作用、第 3 項は双極子相互作用である。また、 μ_B はボーア磁子であり、 γ_n は核磁気回転比 ($^{47}\gamma_n = 2\pi \times 2.400 \times 10^2$ Hz/Oe、 $^{49}\gamma_n = 2\pi \times 2.405 \times 10^2$ Hz/Oe) である。 \hbar はプランク定数、 $\langle r^{-3} \rangle_{\text{mag}}$ は $3d$ 軌道に対する r^{-3} の期待値であり、通例、Hartree-Fock の計算値 $\langle r^{-3} \rangle_{\text{HF}}$ (Ti^{3+} の計算値は 2.552a.u. である) を参考にする場合が多い。 \mathbf{S} は電子の全スピン角運動量演算子、 \mathbf{L} は全軌道角運動量演算子、 l は軌道角運動量演算子、 \mathbf{I} は核スピン演算子 ($^{47}I=5/2$ 、 $^{49}I=7/2$) である。 Ti^{3+} に対しては、 $L=2$ 、 $S=1/2$ 、 $l=2$ である。一方、電氣的相互作用は、原子核が核四重極モーメント Q ($^{47}Q = +0.29$ 、 $^{49}Q = +0.24$ barns) を持つために、イオン内の電子が原子核位置に作る電場勾配との間に電気四重極相互作用が存在する。この相互作用 $\mathcal{H}_{\text{el}}^{(1)}$ は、次式の様に表せる [5]。

$$\mathcal{H}_{\text{el}}^{(1)} = \frac{S\xi e^2 Q}{I(2I-1)}\langle r^{-3} \rangle_{\text{el}}\{3(\mathbf{L}\cdot\mathbf{I})^2 + \frac{3}{2}(\mathbf{L}\cdot\mathbf{I}) - L(L+1)I(I+1)\}, \quad (3)$$

上式中 $\langle r^{-3} \rangle_{\text{el}}$ は、磁氣的相互作用に現れる $\langle r^{-3} \rangle_{\text{mag}}$ との相違をあらわに取り入れるために導入してある。さらに、電気四重極相互作用は、イオン内の寄与以外にイオン外の電荷からの寄与が存在する。この相互作用 $\mathcal{H}_{\text{el}}^{(2)}$ は、

$$\mathcal{H}_{\text{el}}^{(2)} = (1 - \gamma_{\infty}) \frac{eQ}{6I(2I-1)} \sum_{\alpha\beta} V_{\alpha\beta} \left[\frac{3}{2} (I_{\alpha} I_{\beta} + I_{\beta} I_{\alpha}) - \delta_{\alpha\beta} I^2 \right], \quad (4)$$

と表せる [5]。ここで、 γ_{∞} は Sternheimer の反遮蔽因子、 $V_{\alpha\beta}$ は電場勾配テンソルの成分である。総和は、電荷が存在する各格子点サイトに対してとり、一般に、点電荷モデルを仮定して計算されることが多い。(1)-(4) 式を用いて、原子核のハミルトニアン \mathcal{H} は、 $\mathcal{H} = \mathcal{H}_{\text{mag}} + \mathcal{H}_{\text{el}}^{(1)} + \mathcal{H}_{\text{el}}^{(2)}$ と書け、このハミルトニアンを対角化することによって原子核のエネルギー固有値と固有関数を求めることができる。共鳴周波数は、エネルギー固有値から、スペクトル強度は遷移確率から計算することができる。また、スペクトル強度を計算する時には ^{47}Ti と ^{49}Ti の自然存在比も考慮する必要がある。

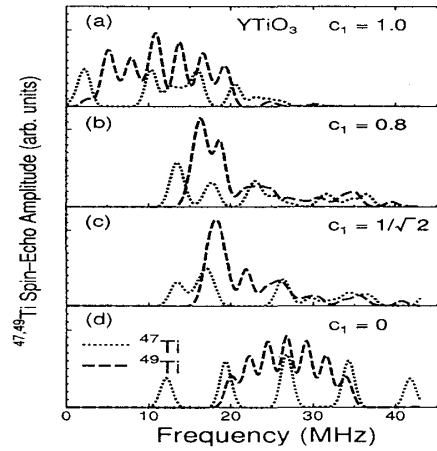


図 2: Ti 核の計算された NMR スペクトル (文献 [4])。 $S_{\parallel}c$, $\kappa=0.83$, $\langle r^{-3} \rangle_{\text{mag}}=0.5\langle r^{-3} \rangle_{\text{HF}}$, $\langle r^{-3} \rangle_{\text{el}}=0.6\langle r^{-3} \rangle_{\text{HF}}$, $\gamma_{\infty}=-4$ として、様々な c_1 の値に対して計算されている。

YTiO_3 は、4 個の結晶学的に異なった Ti サイトを持っている。上で述べた 4 つの軌道 ψ_1 , ψ_2 , ψ_3 , ψ_4 を用いて NMR スペクトルの計算を行った [4]。計算で現れるパラメーターを変化させ、実験結果との比較を行った。 $S_{\parallel}c$, $\kappa=0.83$, $\langle r^{-3} \rangle_{\text{mag}}=0.5\langle r^{-3} \rangle_{\text{HF}}$, $\langle r^{-3} \rangle_{\text{el}}=0.6\langle r^{-3} \rangle_{\text{HF}}$, $\gamma=-4$ として c_1 を変化させて計算した結果を図 2 に示す。ここで、それぞれの共鳴線は、2.0MHz の半値全幅を持つ Gaussian を仮定している。 $c_1=0$ の場合には、電気四重極相互作用で分裂した典型的な NMR スペクトルが現れる。 c_1 が増加すると NMR スペクトルは、低周波側にシフトし複雑な構造を持つ。最終的に、図 3 に示すように、 $c_1=0.8$ の時が実験結果を最も再現しており、理論で提唱されている軌道秩序の波動関数で Ti サイトの電子軌道が記述されることを示している。

一方、 LaTiO_3 の場合は、軌道秩序の存在は報告されていない。上で述べたような超微細相互作用の構造には立ちいらず、次のハミルトニアン \mathcal{H} に基づいて内部磁場 \mathbf{H}_n 、核四重極周波数 ν_Q 、電場勾配の非対称パラメーター η を求めた [4]。

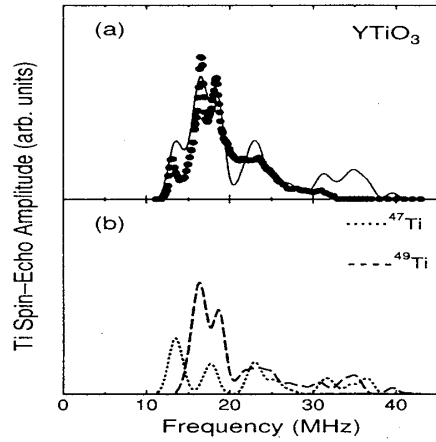


図 3: YTiO₃ における計算された Ti 核の NMR スペクトル (文献 [4])。図 (a) は、実験結果と理論曲線 [実線、⁴⁷Ti と ⁴⁹Ti 核の計算されたスペクトル (図 (b)) の合成スペクトル] との比較。

$$\mathcal{H} = -\gamma_n \hbar \mathbf{H}_n \cdot \mathbf{I} + \frac{\pi}{3} \hbar \nu_Q \left[3I_z^2 - \mathbf{I}^2 + \frac{\eta}{2} (I_+^2 + I_-^2) \right] \quad (5)$$

内部磁場 \mathbf{H}_n は c 軸方向を向き、 $H_n=92$ kOe、 $^{47}\nu_Q=7.9$ MHz、 $^{49}\nu_Q=3.1$ MHz、 $\eta=0.1$ として計算した NMR スペクトルは、図 4 に示すように実験結果を再現する。ここで、それぞれの共鳴線は、0.33MHz の半値全幅を持つ Gaussian を用いた。この解析は、すべての Ti サイトの内部磁場が同じであることを仮定している。従って、軌道秩序がないとして LaTiO₃ の NMR スペクトルを理解できることを意味する。

以上のように、軌道秩序が存在するとされる YTiO₃ と存在しないと考えられている LaTiO₃ の NMR の結果は、現在提唱されているモデルで理解できることが明らかになった。

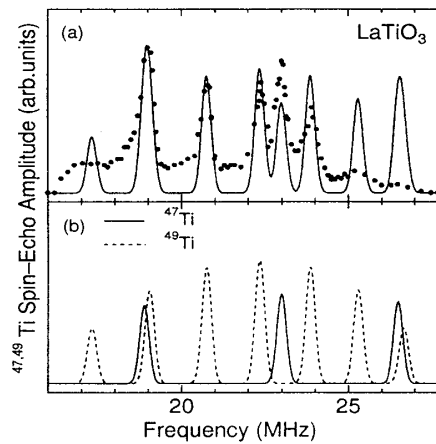


図 4: LaTiO₃ における計算された Ti 核の NMR スペクトル (文献 [4])。図 (a) は、実験結果と理論曲線 [実線、⁴⁷Ti と ⁴⁹Ti 核の計算されたスペクトル (図 (b)) の合成スペクトル] との比較。

3 バナジウム・ブロンズにおける電荷秩序

バナジウム酸化物における最近の電荷秩序についての研究は、数年前に見出された α' - NaV_2O_5 の相転移の問題に端を発する [6]。この物質の相転移は、当初、スピン・パイエルス転移と考えられ、無機物質としてスピン・パイエルス転移を起こす CuGeO_3 につぐ第2の候補として注目を集めた。しかし、その後の研究から、この系の相転移はスピン・パイエルス転移ではなく電荷秩序転移であることが明らかになってきた。 NaV_2O_5 は、 $\text{V}^{4+}(3d^1)$ と $\text{V}^{5+}(3d^0)$ の混合原子価の系であり、ladder からなる2次元格子を形成しており、その電荷秩序の問題は、quater-filled ladder における電荷秩序の問題としてとらえることができる。理論的には、Hartree 計算 [7] や少数クラスターに対する厳密対角化の計算 [8] から、異なったサイト間のクーロン斥力がこの系の電化秩序の起源であるとされている。また、梯子上をジグザグに V^{4+} イオンが占有する電荷秩序の構造が提唱され、ジグザグ鎖間の最近接の2つの V^{4+} サイトがスピン・シングレット状態を形成し低温で非磁性になると考えられている。

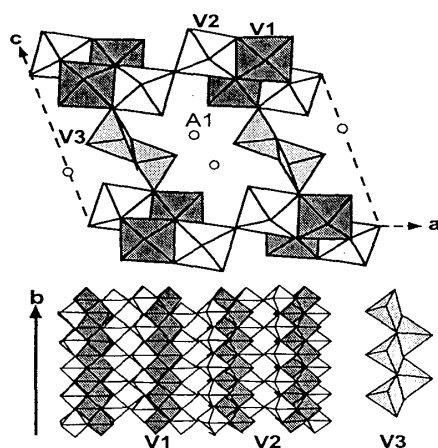


図 5: $\beta\text{-AV}_6\text{O}_{15}(\beta\text{-A}_{1/3}\text{V}_2\text{O}_5)$ の結晶構造。

他の混合原子価を示すバナジウム酸化物においても電荷秩序は存在するのではないかとの立場から、他のバナジウム酸化物の物性の探索が行われた [9,10]。注目された系は、 $\text{A}_x\text{V}_2\text{O}_5$ (A: アルカリ金属、アルカリ土類金属、遷移金属) で表せるバナジウム・ブロンズと呼ばれる系である。バナジウム・ブロンズは、 V^{4+} と V^{5+} の混合原子価の系であり、A イオンの種類または組成によって種々の構造、磁気的電気的性質が現れることが知られている。特に、 $x=1/3$ の近傍では β 構造と呼ばれる構造を持つ。図5に示すように、 β 構造では、3種類のVサイト (V1、V2、V3) が存在する。V1O₆ はb軸方向にジグザグ鎖を構成しており、V2O₆ はb方向に梯子を形成している。一方、V3サイトはVO₅ ピラミッドがb軸方向にジグザグ鎖を形成しており、低次元的な構造を持っている。この β 構造の定比組成は $x=1/3$ であり、この時 A イオンは A1 サイトの 50% を占める。 $\text{A}_{1/3}\text{V}_2\text{O}_5$ は AV_6O_{15} ととも表記され、本稿ではこの表記を用いる。この β 構造を持つバナジウム・ブロンズは、低次元伝導体として20年程前に興味を集めた系であり、特に、強い電子格

子相互作用のためにバイポーラロンが形成されるとされた [11]。しかし、最近の山田達による詳細な研究から、不定比性が物性に非常に敏感であり、以前の研究においては不定比性の問題が十分検討されていなかったことが明らかになってきた [9,10]。特に、 $\text{NaV}_6\text{O}_{15}$ は、擬 1 次元金属であり、130K で金属絶縁体転移を起こし、さらに、この金属絶縁体転移は定比組成の $x=1/3$ のみ起きることが初めて明らかにされた。また、A イオンが 2 価の系も合成され、1 価と 2 価の系の比較から、両者の物性に違いがあることが見出された。図 6 ($\text{NaV}_6\text{O}_{15}$ と $\text{CaV}_6\text{O}_{15}$ を代表例として示す [9,12]) に示すように、 $\beta\text{-AV}_6\text{O}_{15}$ (A= Li, Na, Ag, Sr, Ca) の帯磁率は T_{co} で異常を示し、さらに、A イオンが 1 価の場合には低温で弱強磁性を伴った反強磁性秩序が生じ、2 価の場合は、低温でブロードなピークをとった後さらに帯磁率が減少する振る舞いを示す。この違いは、 V^{4+} の数が異なることに起因すると考えられる。すなわち、1 価のイオンの場合には、 V^{4+} と V^{5+} の形式的な比が 1:5 であるのに対して、2 価のイオンの場合には、2:4 となる。このように、 $\beta\text{-AV}_6\text{O}_{15}$ は、 V^{4+} の filling を変えて系統的に物性を調べる上で好都合な系である。我々は、このような背景を踏まえて、特に、 T_{co} で何が起きているのか、また、1 価と 2 価の系における磁性の振る舞いの起源を解明するために、NMR を用いてミクロな物性の研究を行った。以下では、 $\text{NaV}_6\text{O}_{15}$ と $\text{CaV}_6\text{O}_{15}$ を 1 価イオンと 2 価イオンの例としてとりあげて行った最近の我々の NMR の研究結果 [13,14] を紹介する。

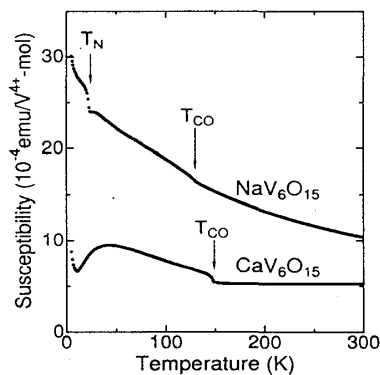


図 6: $\text{NaV}_6\text{O}_{15}$ と $\text{CaV}_6\text{O}_{15}$ の帯磁率 (文献 [9,12])。

3.1 $\text{NaV}_6\text{O}_{15}$

$\text{NaV}_6\text{O}_{15}$ は良質の単結晶が得られており詳細な NMR の実験が行われた [13,14]。b 軸方向に外部磁場をかけた時の ^{51}V 核の NMR スペクトルを図 7 に示す。 $T_{\text{co}}=130\text{K}$ 以上の温度では、電気四重極相互作用で分裂した 2 種類の NMR スペクトル (S1, S2) が観測された。一方、 T_{co} 以下の温度では、S1 は $\text{S1}'$ に、S2 は $\text{S2}_a'$ と $\text{S2}_b'$ に変化する。さらに低温で、他のスペクトルに隠れて観測できていなかった $\text{S3}'$ のスペクトルが現れた。すなわち、 T_{co} で磁気的に異なる 2 種類の V サイトから 4 種類の V サイトに転移したことを示している。図 8 に各 V サイトのナイト・シフトの温度変化を示す。 T_{co} 以上の温度では、2 種類の V サイトの局所帯磁率はよく似た振る舞いを示

し、V の電子状態は比較的近い状態にあると考えられる。 T_{co} 以下の温度では、S3' サイトのスピ
ン帯磁率が増大しており、バルクの帯磁率を担っているのはこのサイトであることが分かる。一
方、S1'、S2_a'、S2_b' サイトのスピ
ン帯磁率は低温で減少する。この NMR の結果から、NaV₆O₁₅
は、 T_{co} で金属絶縁体転移と共に電荷秩序を起こしていると考えられる。

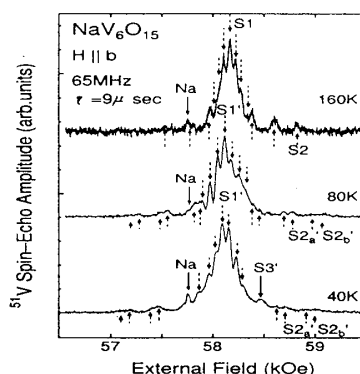


図 7: NaV₆O₁₅ における ^{51}V 核の NMR スペクトル (文献 [13])。矢印は、各 V サイト (S1、S2、S1'、S2_a'、S2_b'、S3') の電気四重極相互作用によって分裂したセンターおよびサテライトを表す。

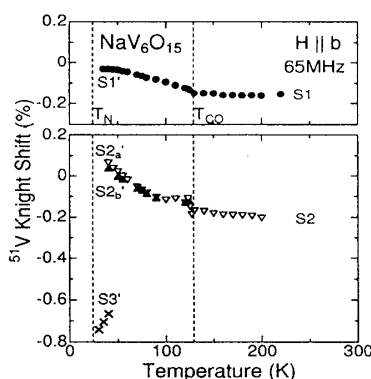


図 8: NaV₆O₁₅ における b 軸方向の ^{51}V 核のナイト・シフトの温度変化 (文献 [13])。

それでは、どのような電荷秩序転移を起こしているのでしょうか。この系は、 $T_N=24\text{K}$ で反強
磁性に転移する。従って、スピン構造が決定できれば電荷秩序の構造も知ることができる。2 節で
述べたように、一般に、磁気秩序状態では、電子の磁気モーメントから内部磁場を受けると、外
部磁場を印加しなくてもこの内部磁場によって NMR スペクトルが観測される。図 9 は、1.5K で
の零磁場下の周波数スペクトルである。3.7MHz のスペクトルは Na からのスペクトルであり、V
サイトからのスペクトルは、17.9、30.3、81.0MHz のスペクトルと内部磁場をほとんど持ってい
ない 0MHz 近傍のスペクトルである。81.0MHz の V サイトは、S3' に対応し、V⁴⁺ サイトと考え
られる。0MHz 付近のスペクトルは、S1' に対応し、V⁵⁺ サイトである。17.9MHz と 30.3MHz の
スペクトルは、V⁴⁺ サイトからの transferred hyperfine field を受けた V⁵⁺ サイトと考えられる。

現在スピン構造の決定にまでは至っていないが、電荷秩序の構造について考察してみよう。前述したように、 V^{4+} イオンの数は V サイトの中で 1/6 を占有するだけの数しかない。V3 サイトは V^{5+} イオンで占有されている [14] ので、 V^{4+} イオンは V 1 サイトか V2 サイトを占有すると考えられる。考え得る V^{4+} イオンの配列としては、(1)V1 サイトを 1 次元的に占める、(2)V2 サイトを 1 次元的に占める、あるいは、(3)V2 サイトをジグザグに占有するモデルがある。いずれの場合でも、実験で観測された 2 種類の transferred hyperfine field を受けた V^{5+} サイトが存在し、NMR の結果は理解できる。もし、磁気秩序状態で現れる弱強磁性の起源が Dzyaloshinsky-Moriya 相互作用であるとする、(1) または (2) のモデルが妥当であると考えられる [10]。

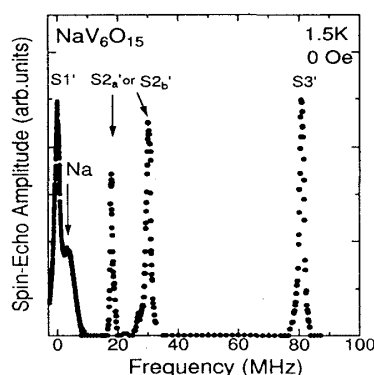


図 9: $\text{NaV}_6\text{O}_{15}$ における零磁場下の周波数 NMR スペクトル (文献 [13])。

20 年程前に $\beta\text{-Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$ ($x \sim 1/3$) の物性の研究が行われ、この系では V^{4+} サイトがバイポーラロンを形成するとされた [11]。その実験的根拠の 1 つは NMR の結果であったが、我々の NMR の結果から $\text{NaV}_6\text{O}_{15}$ の V^{4+} サイトの基底状態は非磁性ではなく反強磁性であることは明らかであり、 V^{4+} サイトの数も全 V サイトの 1/6 しか存在しない事を考えると、バイポーラロン・モデルに基づいてこの系の物性を理解することは無理があるように思える。しかし、 T_{co} 以下で V^{4+} サイト ($S3'$) 以外の V サイト ($S1'$, $S2_a'$, $S2_b'$) のスピン帯磁率が低温で連続的に減少する振る舞いの起源は、現在よく理解できていない。電荷秩序転移を起こした後さらに電荷移動があることを示唆しているのかもしれない。また、 $\text{NaV}_6\text{O}_{15}$ の電荷秩序転移は、金属絶縁体転移を伴う点が NaV_2O_5 と全く異なる点であり、 $\text{NaV}_6\text{O}_{15}$ における転移の機構、擬 1 次元金属としての性質などの解明も、今後この系の解決されるべき興味ある問題である。

3.2 $\text{CaV}_6\text{O}_{15}$

$\text{CaV}_6\text{O}_{15}$ の粉末試料における ^{51}V 核の NMR スペクトルの測定を行った [13,14]。 $T_{\text{co}}=149\text{K}$ 以上では 1 種類の V 核の NMR スペクトルが観測されたのみであるが、 T_{co} 以下では 2 種類の NMR スペクトルが観測された。スペクトルのピークから求めたナイト・シフト K の温度変化を図 10 に示す。 T_{co} 以上では、 -0.21% でほとんど温度変化しない。 T_{co} 以下では、1 つの V サイトは、 $K=0$ に向かってその絶対値は減少し、 V^{5+} サイトと考えられる。もう 1 つの V サイトのシフトは約

50K で最小値をとりさらに低温で $K=0$ に向かって絶対値が減少する。この特徴的なナイトシフトの温度変化は、帯磁率 χ にスケールし、いわゆる K - χ プロットの解析から V^{4+} として妥当な超微細相互作用定数を持っていることが明らかにされており [14]、 V^{4+} サイトと考えられる。このように、NMR 測定から、 $\text{CaV}_6\text{O}_{15}$ においても、 T_{co} で混合原子価状態から V^{4+} と V^{5+} の電荷秩序状態に転移していることが分かる。電荷秩序の構造に関連して重要な点は、 V^{4+} サイトの基底状態が非磁性であることである。 $\text{CaV}_6\text{O}_{15}$ の場合、 V^{4+} サイトの割合は全 V サイトの 1/3 である。従って、 $\text{NaV}_6\text{O}_{15}$ の電荷秩序の構造についての議論も考慮すると、 V^{4+} サイトは、(1)V1 サイトを占める、または、(2)V2 サイトを占めるかのどちらかであろう。モデル (1) の場合には、基底状態が非磁性になるためには、第一近接相互作用を J としたとき第 2 近接相互作用が $0.24J$ より大きい必要がある。また、モデル (2) の場合には、良く知られてように 2 本足梯子の基底状態は非磁性である。電荷秩序の構造としてどちらの構造をとっているのか、金属絶縁体転移の有無などの説明は今後の課題であり、詳細な物性研究のためには単結晶の育成が望まれる。

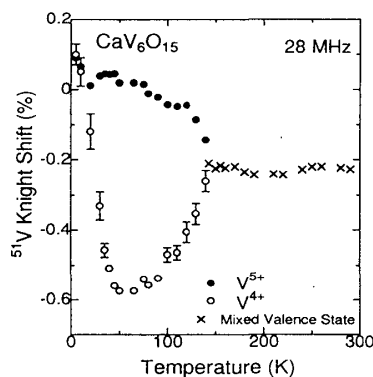


図 10: $\text{CaV}_6\text{O}_{15}$ における ^{51}V 核のナイトシフトの温度変化 (文献 [13])。

4 おわりに

NMR を用いて軌道秩序と電荷秩序の問題がどのように研究できるかに関連して、チタン酸化物 RTiO_3 ($R = \text{Y}, \text{La}$) とバナジウム・ブロンズ $\beta\text{-AV}_6\text{O}_{15}$ ($A = \text{Na}, \text{Ca}$) に関する我々の最近の研究結果について紹介した。 RTiO_3 においては、理論研究から提唱されている軌道秩序のモデルで NMR スペクトルが理解できることを示した。また、 $\beta\text{-AV}_6\text{O}_{15}$ ($A = \text{Li}, \text{Na}, \text{Ag}, \text{Sr}, \text{Ca}$) においては、電荷秩序転移は共通して起きている現象であることが明らかになった。これらの研究を通じて、NMR が軌道秩序と電荷秩序を研究する上で有益なプローブであることが示された。今後、様々な強相関電子系でスピン、電荷、軌道の自由度が絡み合った複合物性に関して NMR を用いた研究がより進展することを期待したい。

謝辞

本稿で紹介した研究の中で、 RTiO_3 の研究は、元屋清一郎（東京理科大理工）、土屋道俊（千葉大院自然）、田中尚宏（千葉大理）の各氏との共同研究である。また、バナジウム・ブロンズの研究は、上田寛（東大物性研）、磯部正彦（東大物性研）、山田浩之（東大物性研）、秋本修之（千葉大院自然）の各氏との共同研究として行われたものであり、これらの共同研究者の方々に感謝いたします。

参考文献

- [1] T. Mizokawa and A. Fujimori, Phys. Rev. B **51** (1995), 12880 ; **54** (1996), 5368.
T. Mizokawa, D. I. Khomskii and G. A. Sawatzky, Phys. Rev. B **60** (1999), 7309.
- [2] H. Sawada, N. Hamada and K. Terakura, Physica B **237-238** (1997), 46.
H. Sawada and K. Terakura, Phys. Rev. B **58** (1998) 6831.
- [3] M. Itoh, H. Tanaka and K. Motoya, Physica B **237-238** (1997), 19.
- [4] M. Itoh, M. Tsuchiya, H. Tanaka and K. Motoya, J. Phys. Soc. Jpn. **68** (1999), 2783.
- [5] A. Abragam and B. Bleaney, "*Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions*", Clarendon Press, 1970.
- [6] M. Isobe and Y. Ueda, J. Phys. Soc. Jpn. **65** (1996), 1178.
- [7] H. Seo and H. Fukuyama, J. Phys. Soc. Jpn. **67** (1998), 2602.
- [8] S. Nishimoto and H. Ohta, J. Phys. Soc. Jpn. **67** (1998), 2996.
- [9] H. Yamada and Y. Ueda, J. Phys. Soc. Jpn. **68** (1999), 2735.
- [10] 山田浩之, 博士論文（東京大学）2000年3月.
- [11] M. Onoda, T. Takahashi and H. Nagasawa, J. Phys. Soc. Jpn. **51** (1982), 3868; 長沢博, 固体物理 **21** (1986), 187.
- [12] M. Itoh, N. Akimoto, H. Yamada, M. Isobe and Y. Ueda, Physica B, in press.
- [13] M. Itoh, N. Akimoto, H. Yamada, M. Isobe and Y. Ueda, J. Phys. Soc. Jpn. Suppl., in press ; Physica C, in press.
- [14] M. Itoh, N. Akimoto, H. Yamada, M. Isobe and Y. Ueda, J. Phys. Chem. Solids, in press.